

В диссертационный совет РХТУ.1.4.02
при РХТУ им. Д. И. Менделеева
125047, г. Москва, Миусская пл., д. 9

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

Бычковой Анны Владимировны

на диссертационную работу Аунга Ко Зо

«Синтез и коллоидно-химические свойства гидрозолей диоксида марганца»,
представленную на соискание учёной степени
кандидата химических наук по специальности

02.00.11 – «Коллоидная химия»

1. Актуальность темы исследования. В диссертационной работе сформулирована научная проблема в области разработки методик синтеза золей оксидов и гидроксидов переходных металлов, которые представляют несомненный интерес для развития технологий катализаторов, сенсоров, оптических и магнитных материалов нового поколения, но обладают невысокой агрегативной устойчивостью. Перспективным вариантом использования золей является модификация поверхности носителя с целью придания ей качественно новых свойств, что применяется, в частности, в технологии нанесенных катализаторов, когда за основу берутся носители различной формы и природы. Диссертационное исследование Аунга Ко Зо посвящено созданию доступных для воспроизведения и дальнейшего масштабирования методик синтеза золей диоксида марганца как одного из широко используемых катализаторов, разработке коллоидно-химических основ получения и использования гидрозолей диоксида марганца или его предшественников, в том числе, золей с малыми концентрациями. Диоксид марганца является одним из широко используемых катализаторов, и разработка коллоидно-химических основ получения и использования гидрозолей диоксида марганца или его предшественников является важной задачей. Кроме того, актуальность работы определяется нехваткой данных об основных закономерностях использования золей с малыми концентрациями. Исследования как в области создания каталитически активных наночастиц, так и нанесенных катализаторов с их применением в наши дни также обладают высокой актуальностью.

2. Новизна, достоверность и степень обоснованности научных положений, выводов и рекомендаций

Целью исследования является разработка способов синтеза гидрозолей диоксида марганца, пригодных для получения нанесенных каталитически активных слоев, и получение комплекса данных об их основных коллоидно-химических свойствах.

Диссидентом проведен анализ литературных данных по получению наноразмерных частиц диоксида марганца. Проведенный анализ лег в основу планирования и выполнения экспериментальных работ. Достоверность экспериментальных данных обеспечивается использованием современных средств измерений и стандартных методик проведения исследований, а также методов статистической обработки данных. Теоретической и методологической базой при написании данной работы послужили также работы сотрудников кафедры коллоидной химии РХТУ им. Д.И. Менделеева, которые имеют многолетний опыт в разработке методик синтеза золей оксидов металлов, определения их коллоидно-химических свойств и применения подобных систем при получении материалов различного назначения. При разработке методик синтеза гидрозолей на начальном этапе были проведены эксперименты по модификации методик синтеза высокодисперсных порошков диоксида марганца, разработанных в Институте общей и неорганической химии Национальной Академии наук Беларуси (работы А.И. Иванца с соавт., 2015 г.). Исследования, изложенные в диссертации, в достаточной мере посвящены выявлению основных коллоидно-химических свойств получаемых систем (золей), в том числе, определяющих агрегативную устойчивость золей. Вопросы агрегативной устойчивости золей тщательно обсуждаются. Таким образом, **достоверность результатов**, приведённых в работе, не вызывает сомнений.

Представляемое на защиту Аунгом Ко Зо диссертационное исследование имеет **научную новизну**, а именно:

А) Разработаны оригинальные способы синтеза, позволяющие получать агрегативно устойчивые водные дисперсии наночастиц (гидрозоли) MnO_2 , пригодные для получения нанесенных катализаторов. Способы кратко изложены на стр. 41-42 и детально на стр. 46-66. На стр. 67 диссертации приведена сводная таблица по способам синтеза, далее на стр. 67-84 приведены физико-химические характеристики полученных систем и проведена оценка их агрегативной устойчивости.

Б) Для четырех разработанных способов синтеза золей установлен характер влияния различных условий синтеза на размер частиц, величину pH дисперсионной среды, остаточное содержание марганца в дисперсионной среде.

В) Впервые получен комплекс данных об основных коллоидно-химических свойствах синтезированных золей: установлен интервал pH дисперсионной среды, в котором золи обладают наибольшей агрегативной устойчивостью; определены знак и величина электрохимического потенциала синтезированных систем; установлено влияние концентрации гидрозоля на величину электрохимического

потенциала и порога быстрой коагуляции; определены максимальные концентрации гидрозолей, после достижения которых системы теряют свою агрегативную устойчивость; на основании полученных экспериментальных данных определены сложные константы Гамакера для взаимодействия двух частиц золей. Перечисленным работам посвящены разделы 3.1-3.5 диссертации.

Г) С использованием классической теории ДЛФО проведена оценка агрегативной устойчивости синтезированных золей.

3. Значимость для науки и практики результатов диссертационного исследования

Теоретическая и практическая значимость диссертационного исследования заключается в разработке способов синтеза золей диоксида марганца, позволяющих получать системы с воспроизводимыми свойствами; также определены основные коллоидно-химические свойства, необходимые для управляемого получения нанесенных катализаторов; продемонстрирована возможность прогнозирования поведения систем на основании расчетов по теории ДЛФО. Экспериментально подтверждено, что образцы нанесенных катализаторов $MnO_2/\alpha\text{-}Al_2O_3$ проявляют каталитическую активность в реакции разложения красителя метиленового синего в присутствии пероксида водорода в разбавленных водных растворах. Кроме этого, основные результаты диссертационной работы являются большой совокупностью экспериментальных данных по одновременному анализу методик синтеза и применения систем, полученных при реализации четырех разных вариантов синтеза наночастиц MnO_2 . Такой комплексный анализ сам по себе обладает значимостью для науки и практики на текущем уровне разработанности тематики по синтезу и применению золей для нанесенных катализаторов, когда данные о получении гидрозолей и детальном анализе их свойств для практического применения зачастую обрывочны или разобщены.

4. Подтверждение опубликования основных результатов диссертации

По теме диссертации опубликовано 10 научных работ, в том числе 3 статей в изданиях, индексируемых в международных базах данных Web of Science и Scopus. Результаты научного исследования подтверждены участием на научных мероприятиях всероссийского и международного уровня.

5. Соответствие содержания автореферата диссертации

В автореферате изложены основные результаты и выводы диссертационного исследования, новизна, теоретическая и практическая значимость результатов. Содержание автореферата соответствует диссертации, её структуре и удовлетворяет всем пунктам «Положения о присуждении учёных степеней», утверждённого Постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842.

6. Соответствие паспорту специальности

По тематике, методам исследования, предложенным новым научным решениям и положениям диссертация соответствует паспорту специальности 02.00.11 – «Коллоидная химия», в том числе:

- пункту 1 «Поверхностные силы, устойчивость коллоидных систем, смачивание и адсорбция» в части проведения комплекса экспериментальных и расчетных работ, нацеленных на анализ устойчивости синтезированных коллоидных систем (гидрозолей) и созданию нанесенных катализаторов;
- пункту 6 «Коллоидно-химические принципы создания нанокомпозитов и наноструктурированных систем» в части синтеза наночастиц, отработки методик синтеза частиц, анализа связи условий синтеза и характеристик систем, а также создания на основе синтезированных наночастиц наноструктурированного композита с каталитическими свойствами;
- пункту 8 «Электрокинетические явления в дисперсных системах» в части анализа зависимости электрокинетического потенциала от характеристик дисперсионной среды синтезированных систем.

7. Замечания по диссертационной работе

1. В диссертации указано, что диоксид марганца существует в виде различных полиморфных форм, таких как α -, β -, γ -, ϵ -, λ - и δ -модификации. Однако в результатах диссертации не дано акцента на конкретные полученные при синтезе формы (на стр. 78 при обсуждении результатов дана таблица «Значения изоэлектрической точки для частиц диоксида марганца», включающая разные формы, а в автореферате на стр. 7 в подобном контексте приведена ИЭТ только для $\alpha\text{-MnO}_2$).

2. Поскольку при перечислении новизны автор диссертации указывает, что «Продемонстрирована возможность прогнозирования формирования нанесенных слоев на основании расчетов по теории ДЛФО» (стр. 6), следовало более четко провести соответствующие описания в главе, посвященной результатам исследования.

3. В диссертации представлены результаты не всех методов, описанных в качестве примененных к объектам исследования в главе 2. Так, например, отсутствуют данные сканирующей электронной микроскопии, термического и рентгенофазового анализов, определения удельной поверхности нанесенного слоя.

4. В уравнениях реакций получения диоксида марганца (стр. 41 диссертации) наличие значка о выпадении осадка не коррелирует с длительностью интервалов агрегативной устойчивости систем и их наноразмерами и нуждается в дополнительно пояснении

5. В раздел 3.4 «Сопоставление разработанных методик синтеза гидрозолей MnO_2 » (стр. 66 диссертации) было бы целесообразно включить материал о том, что нового в каждой из методик создано диссертантом по сравнению с современным научным уровнем.

6. При представлении ряда данных, в том числе, об агрегативной устойчивости, отсутствует информация о погрешностях измерений и количестве повторов эксперимента, что напрямую связано с воспроизводимостью данных и возможностью сравнивать данные, представленные на различных рисунках и для различных систем.

7. На рис. 5 на стр . 15 автореферата, а также в диссертации на рис. 3.40 на стр. 88 указаны массовые проценты рядом с наименованиями компонентов реакций получения частиц диоксида марганца. Как они связаны с конечными характеристиками образцов нанесенных катализаторов?

8. Согласно автореферату, Все используемые в работе реагенты имели квалификацию «х.ч.» или «мед.» (стр. 5), тогда как в диссертации в разделе «Характеристики исходных материалов и методики проведения экспериментов» (стр. 40) – не во всех случаях приведена квалификация реагентов. Имеет место использование неконкретных формулировок, например, «более длительное время» (стр. 62 диссертации).

9. Присутствуют некоторые неточности технического характера, например, даются ссылки на рисунки с номерами, которых нет в диссертации (из контекста понятно, что они есть в диссертации, но имеют другие номера); есть повторы номеров рисунков (рисунок 3.34); в автореферате один и тот же краситель называется метиленовым синим и метиленовым голубым; одновременное использование в диссертации английских и русских аббревиатур одних и тех же методов (ПЭМ и TEM; СЭМ и SEM). На стр. 60 диссертации нет соответствия массовой концентрации в тексте и на рисунке (0,2% масс. и 0,02% масс. соответственно).

Считаю, что указанные замечания не снижают научной и практической ценности диссертационной работы Аунга Ко Зо, являющейся примером разносторонней коллоидно-химической характеристизации частиц диоксида марганца для дальнейшего получения нанесенных катализаторов.

8. Заключение

На основании ознакомления с содержанием диссертации, автореферата и опубликованных автором работ, можно сделать следующие заключение: представленная диссертация представляет собой законченную научно-исследовательскую работу, обладает внутренним единством, содержит новые научные результаты и положения, выдвигаемые для публичной защиты, и свидетельствует о личном вкладе автора диссертации в науку. В диссертационной работе Аунга Ко Зо решена научная проблема, имеющая важное значение для современной коллоидной химии. Диссертационная работа удовлетворяет всем требованиям «Положения о присуждении учёных степеней» (пп. 9 – 14), утверждённого Постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842, которые предъявляются к диссертациям на соискание учёной степени кандидата наук, а её автор, Аунг Ко Зо, заслуживает присуждения

учёной степени кандидата химических наук по специальности 02.00.11 – коллоидная химия.

Официальный оппонент
старший научный сотрудник
Центра магнитной спектроскопии
Федерального государственного бюджетного учреждения науки
Института биохимической физики им. Н.М. Эмануэля
Российской академии наук (ИБХФ РАН),
кандидат химических наук
Бычкова Анна Владимировна


25.08.2023

Адрес: 119334, г. Москва, ул. Косыгина, д. 4

Тел.: 84959397446, 89036783390

Адрес электронной почты: anna.v.bychkova@gmail.com

Специальность, по которой защищена диссертация: 02.00.04 – «Физическая химия»

Собственноручную подпись
сотрудника Бычковой А.Н.
удостоверяю Зас. Исполнительного комитета

